

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- ✓ • BLACK BORDERS
  - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
  - FADED TEXT
  - ILLEGIBLE TEXT
  - SKEWED/SLANTED IMAGES
  - COLORED PHOTOS
  - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
  - GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-105575

(43)公開日 平成7年(1995)4月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 11 B  
7/24  
7/00

識別記号 庁内整理番号

5 3 8 E 7215-5D  
N 9464-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-251829

(22)出願日 平成5年(1993)10月7日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 植松 卓也

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 島守 巧美

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 関 義則

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【構成】 透明基板上に有機色素を含有する光吸収層、  
光反射層及び保護層を順次積層してなる光記録媒体お  
いて、光反射層が銀を主成分としロジウム、パラジウム、  
白金、チタン、モリブデン、タンタル、ジルコニウム、  
バナジウム及びタングステンよりなる群から選ばれる少  
なくとも1種の元素を0.1~5原子%含有しているこ  
とを特徴とする光記録媒体。

【効果】 耐高温・高湿性に優れた高信頼性光記録媒体  
が低成本で製造可能となる。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上有機色素を含有する光吸収層、光反射層及び保護層を順次積層してなる光記録媒体において、光反射層が銀を主成分としロジウム、パラジウム、白金、チタン、モリブデン、タンタル、ジルコニウム、バナジウム及びタンクスチタンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を0.1~5原子%含有することを特徴とする光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光記録媒体に関する。詳しくは、いわゆるコンパクトディスク(CD)に互換可能であり、かつ書き込み可能な光ディスクに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 コンパクトディスクは、記録容量が大きく、ソフトウェアパッケージとしての生産性が高いことから、従来、オーディオソフト、コンピュータゲームソフト、電子出版媒体として広く用いられている。しかしながら、コンパクトディスクを作製するには、その透明基板上に記録を転写するための金型が必要であり、その金型のコストのために百枚程度以下のディスク作製に際しては、ディスク1枚当たりのコストが相当高くなってしまう。

【0003】 この問題を解決するために、金型を介して記録ディスク作製を行うのではなく、ディスクに直接記録することのできる記録可能領域を備えるコンパクトディスク、即ち、記録可能コンパクトディスクが開発されている。記録可能コンパクトディスクは、記録可能であると共に、再生専用コンパクトディスクと同等の反射率を示すため、記録後に再生専用コンパクトディスクプレイヤー、ドライブで再生可能であるという特徴を持つ。

【0004】 この記録可能コンパクトディスクは、通常、透明基板上有機色素からなる光吸収層、金属からなる光反射層、及び紫外線硬化樹脂からなる保護層を順次設けることにより作製される。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 すでに実用化・市販されている記録可能コンパクトディスクでは、読み出しレーザー光の波長に対して65%以上の高反射率と高耐腐食性を得るために、光反射層として金及び金を主成分とする合金が使用されているが、金が高価であるためコストの上で大きな問題となっている。

【0006】 一方、安価で金並の高反射率を有する銀、銅、アルミニウム等の金属及びそれらを主成分とする合金を光反射層として用いた場合には、光反射層の腐食に基づく反射率低下やエラー増加等のディスク特性の経時変化が起こりやすいため、使用環境に対して十分な信頼性のある記録可能コンパクトディスクの作製が困難であった。

## 【0007】 これに対して、耐食性向上のためにステン

レス鋼等のような耐食性合金を用いることが提案されているが、これらの多くは耐食性を発揮するために必要な添加成分が多量となるため、合金の反射率が低くなってしまう。また、防食機構が合金の表面に不動態皮膜を形成させるものであるため、反射膜として用いた場合、反射率の低下は避けられなかった。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記従来の問題点を解決し、高耐食性を有する金を光反射層として使用した記録可能光ディスクと同等の寿命・信頼性を保持しつつ、より安価な金属を光反射層として使用することを可能にすることにより、記録可能コンパクトディスクに好適な低コストの光ディスクを提供することを目的としている。

【0009】 通常、記録可能コンパクトディスクでは、光反射層の上に保護層を形成しているために、光反射層が極端な金属の腐食環境におかれることはない。そのため、必要以上に酸性・アルカリ性や酸化性・還元性の物質に対する耐久性を付与させることは意味がなく、添加元素量を絞ることが可能である。そこで、本発明者らは上述した問題点を克服するために、高反射率の単体金属とそれに対して有効に耐食性を付与する微量添加元素の組合せについて鋭意検討した結果、銀を主成分としロジウム、パラジウム、白金、チタン、モリブデン、タンタル、ジルコニウム、バナジウム及びタンクスチタンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を0.1~5原子%含有させた合金を光反射層に用いることにより、高反射率で、かつ反射率の経時低下の少ない光記録媒体が得られることを見い出し、本発明に到達した。

【0010】 即ち、本発明の要旨は透明基板上有機色素を含有する光吸収層、光反射層及び保護層を順次積層してなる光記録媒体において、光反射層が銀を主成分としロジウム、パラジウム、白金、チタン、モリブデン、タンタル、ジルコニウム、バナジウム及びタンクスチタンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を0.1~5原子%含有していることを特徴とする光記録媒体にある。

【0011】 以下に、本発明の光記録媒体について詳細に説明する。本発明の光記録媒体は、透明基板上有光吸収層、銀又は銀を主成分とする光反射層及び保護層を順次積層してなるものである。透明基板の材質としては、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、非晶性ポリオレフィン等のプラスチック、あるいはガラスが挙げられる。これらの透明基板は厚み1~2mm程度で、スパイラル状に案内溝を形成したものが用いられる。

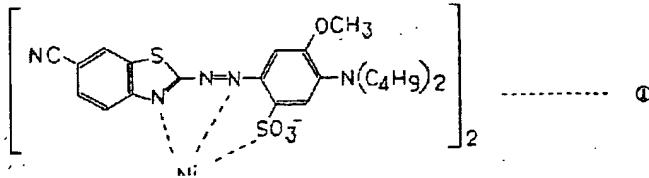
【0012】 光吸収層の材質としては、有機色素であるシアニン系色素、スクアリリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレン系色素、トリアリールアミン色素、アントラキノン系色素、含金属アゾ色素、ジチオール金属錯塩系色素、インドアニリン金属錯体色素、フタ

3

ロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、分子間型CT色素等が好適であり、それぞれ、単独あるいは混合、さらには劣化防止剤、バインダー等を添加した形で用いられる。

【0013】有機色素を含有する光吸収層の形成法としては、有機色素を有機溶媒に溶解して、透明基板上に直接又は他の層を介してスピンドルコートする方法が好ましく用いられるが、フタロシアニン系色素のように昇華性を有する色素については蒸着法を用いることもできる。光吸収層の膜厚は、レーザ光等の記録光のパワーに対する記録感度、性能係数等を考慮して、使用する波長、反射層の光学定数、光吸収層の材質等に応じて適宜選択され、通常、100Å～5μmの範囲である。光吸収層は、透明基板の両面に設けてもよいし、片面に設けてもよい。

【0014】光反射層には銀を主成分としロジウム、パラジウム、白金、チタン、モリブデン、タンタル、ジルコニウム、パナジウム及びタンクスチルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有させた合金の金属薄膜を用いる。このことにより、銀を単体として用いた場合よりも耐食性が向上される。添加元素の成分としては、ロジウムが最も有効であり、次いでパラジウム、白金、チタンが有効であるが、隣接する光吸収層の材質により、上記の添加元素の中から適当なものを選ぶことができる。添加元素の量は、総量で0.1～5原子%、より好ましくは0.1～3原子%とするのが好適であり、組成の確認は蛍光X線分析法により容易に行なうことができる。光反射層は光吸収層上に直接又は他の層を介して\*



【0019】次いで、光吸収層の上に光反射層として、厚さ100nmの銀-ロジウム合金（ロジウム含有量：2原子%）を、アルゴンガス中のDCマグネットロンスパッタ法により形成した。さらに、光反射層の上に紫外線硬化剤SD-318（大日本インキ化学社製）をスピンドルコート法により3μmの厚さで塗布し、紫外線照射装置で紫外線を照射して硬化させて、保護層を形成した。

【0020】得られた記録可能コンパクトディスクについて、光ディスク評価装置DDU-1000（パルスニック社製）でE FM信号の記録を行い、温度85℃、湿度85%の条件で500時間の高温高湿試験の前後での、反射率及びC1エラー（1秒当たりのエラー発生個数の平均値）の変化を測定したところ、わずかな反射率の低下とC1エラーの増加が見られるだけであった。結果を表-1に示した。

実施例2

\*スパッタリング法、真空蒸着法により形成され、50～200nmの膜厚の多結晶膜とするのが好適である。

【0015】さらに必要に応じて、光反射層の表面に対してトリアシンチオール系化合物等の表面処理剤による表面処理を行ってもよい。光反射層上に形成する保護層としてはアクリル系の紫外線硬化樹脂等の硬質性の材料を用いるのが好適であり、通常、光反射層上に直接又は他の層を介してスピンドルコート法により厚み2～20μmで塗布した後、紫外線照射により硬化させて形成される。

#### 【0016】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

##### 実施例1

透明基板として、記録可能コンパクトディスク用に周期的に蛇行したトラッキング溝を設けた直径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート基板を用いた。

【0017】光吸収層は、構造式①で示される含金属アソ色素を2.2重量%（対溶媒重量）でメチルセルソルブに溶解して、濾過した後、前記基板上にスピンドルコート法により成膜した。色素層を塗布した後、色素層中の溶媒を完全に蒸発させるために80℃のオープン中で10分間乾燥を行った。色素層の膜厚は、反射率が高くなるように選んで、120nmとした。

#### 【0018】

##### 【化1】

光反射層として100nm厚さの銀-チタン-モリブデン合金（チタン含有量：1.8原子%、モリブデン含有量：0.2原子%）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

【0021】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかな反射率の低下とC1エラーの増加が見られるだけであった。結果を表-1に示した。

##### 実施例3

光反射層として100nm厚さの銀-パラジウム-タンクスチル合金（パラジウム含有量：2.8原子%、タンクスチル含有量：0.2原子%）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

【0022】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかな反射率の低下とC1

5

エラーの増加が見られるだけであった。結果を表-1に示した。

## 実施例4

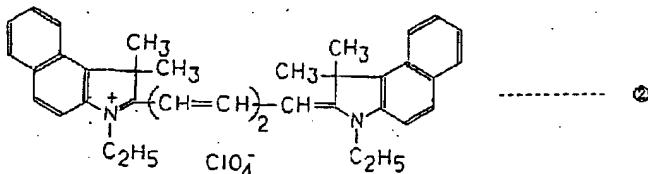
光反射層として100nm厚さの銀-白金-モリブデン合金(白金含有量:4.7原子%、モリブデン含有量:0.3原子%)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

【0023】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかな反射率の低下とC1エラーの増加が見られるだけであった。結果を表-1に示した。

## 実施例5

光反射層として100nm厚さの銀-チタン合金(チタン含有量:1.1原子%)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

【0024】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかな反射率の低下とC1エラーの増加が見られるだけであった。結果を表-1に\*



【0027】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかな反射率の低下とC1エラーの増加が見られるだけであった。結果を表-1に示した。

## 実施例8

光反射層として100nm厚さの銀-パラジウム-ジルコニウム合金(パラジウム含有量:3.5原子%、ジルコニウム含有量0.5原子%)を用いたこと以外は、実施例3と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

【0028】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかな反射率の低下とC1エラーの増加が見られるだけであった。結果を表-1に示した。

## 実施例9

光反射層として100nm厚さの銀-チタン-バナジウム合金(チタン含有量:1.2原子%、バナジウム含有量:0.1原子%)を用いたこと以外は、実施例3と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

【0029】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかな反射率の低下とC1エラーの増加が見られるだけであった。結果を表-1に示した。

## 比較例1

光反射層に銀(純度99.99%)を用いたこと以外は

\*示した。  
実施例6

光反射層として100nm厚さの銀-タンタル合金(タンタル含有量:0.8原子%)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

【0025】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかな反射率の低下とC1エラーの増加が見られるだけであった。結果を表-1に示した。

## 実施例7

光吸収層として構造式②で示されるシアニン色素を使用し、光反射層として100nm厚さの銀-ロジウム-タンタル合金(ロジウム含有量:1.5原子%、タンタル含有量:0.5原子%)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

## 【0026】

## 【化2】

実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

【0030】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ反射率の低下と膨大なC1エラーの増加が見られた。結果を表-1に示した。

## 比較例2

光反射層に銀(純度99.99%)を用いたこと以外は実施例3と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

【0031】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ反射率が65%未満となり、かつ膨大なC1エラーの増加が見られた。結果を表-1に示した。

## 比較例3

光反射層として100nm厚さの銀-ロジウム合金(ロジウム含有量:5.5原子%)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

【0032】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、反射率とC1エラーは共にはどん変化しなかったが、反射率が65%未満でありCD互換のために必要な特性を満足していなかった。結果を表-1に示した。

## 【0033】

## 【表1】

表-1 高温高湿試験前後の反射率とC1エラーの変化

|      | 反射率 |     | C1エラー |     |
|------|-----|-----|-------|-----|
|      | 試験前 | 試験後 | 試験前   | 試験後 |
| 実施例1 | 70  | 69  | 3     | 8   |
| 実施例2 | 69  | 68  | 2     | 12  |
| 実施例3 | 68  | 67  | 3     | 9   |
| 実施例4 | 66  | 66  | 3     | 6   |
| 実施例5 | 71  | 69  | 3     | 10  |
| 実施例6 | 71  | 67  | 2     | 18  |
| 実施例7 | 69  | 67  | 4     | 11  |
| 実施例8 | 67  | 66  | 3     | 9   |
| 実施例9 | 70  | 69  | 2     | 20  |
| 比較例1 | 71  | 66  | 3     | 247 |
| 比較例2 | 69  | 64  | 3     | 359 |
| 比較例3 | 62  | 62  | 4     | 5   |

表-1より次のことが明らかである。

【0034】比較例1、比較例2では高温高湿試験後に、光反射層の腐食に基づく反射率の低下と多大なC1エラーの増加が見られている。これに対して、本発明を適用した実施例1～3では、高温高湿試験後においても、反射率の低下及びC1エラーの増加が少なくなっていることがわかる。一方、ロジウムを5原子%を超えて

添加した場合は、反射率の低下とC1エラーの増加は抑えられているが、CD互換のために必要な反射率65%に達していないことがわかる。

#### 【0035】

【発明の効果】本発明によれば、耐高温・高湿性に優れた高信頼性光記録媒体が低成本で製造可能となるため、工業上非常に有用である。。

---

フロントページの続き

(72)発明者 栗和田 健  
神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三  
菱化成株式会社総合研究所内